

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-149981

(43)Date of publication of application : 30.05.2000

(51)Int.Cl.

H01M 10/08

H01M 4/14

(21)Application number : 10-349298

(71)Applicant : JEC SERVICE KK
FUEKI NORI KOGYO KK

(22)Date of filing : 02.11.1998

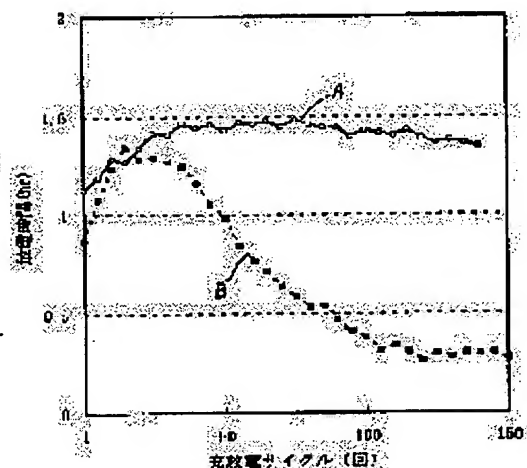
(72)Inventor : OZAWA AKIHISA
OYA TAICHI
MASE SHUNZO

(54) LEAD-ACID BATTERY, AND ADDITIVE THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent a capacity from being deteriorated in accompaniment with charge and discharge of a lead-acid battery, and to reduce internal resistance to increase the capacity of the battery.

SOLUTION: A polymer compound containing any one selected from the group comprising polyvinyl alcohol, polyethylene glycol, polyvinyl pyrrolidone, polyacrylic acid and esters thereof, which have 30-3000 of polymerization degree respectively, or the polymer compound and colloidal barium sulfate is/are contained in an electrolyte and/or an electrode active material molding. (A) represents a discharge capacity in a charge-discharge cycle test for this battery, and (B) is a discharge capacity in the same test for a conventional battery.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-149981

(P2000-149981A)

(43) 公開日 平成12年5月30日 (2000.5.30)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード* (参考)

H 0 1 M 10/08

H 0 1 M 10/08

5 H 0 1 6

4/14

4/14

Z 5 H 0 2 8

審査請求 未請求 請求項の数6 書面 (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平10-349298

(22) 出願日

平成10年11月2日 (1998.11.2)

(71) 出願人 598080923

ジェーイーシーサービス有限会社

愛知県一宮市千秋町浮野字陽受39

(71) 出願人 000236584

不易糊工業株式会社

大阪府八尾市竹園東2丁目62番地

(72) 発明者 小沢 昭弥

愛知県一宮市千秋町浮野字陽受39

(72) 発明者 大矢 太一

奈良県大和高田市大字市場564-4

(72) 発明者 間瀬 俊三

愛知県海部郡飛島村大字飛島新田字元起之郷435番地

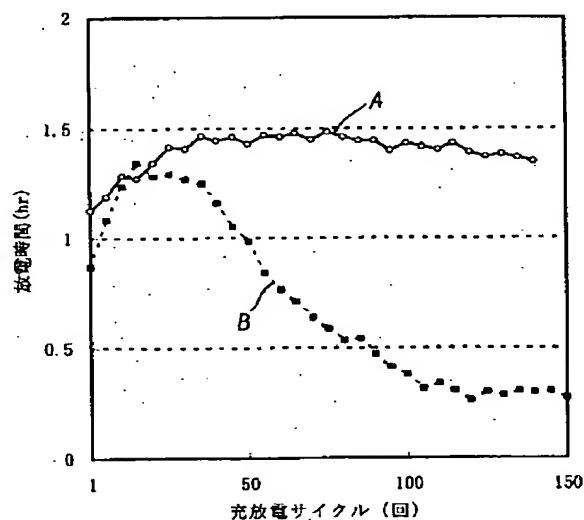
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 鉛蓄電池および鉛蓄電池用添加剤

(57) 【要約】

【課題】 鉛蓄電池の充放電に伴う容量の低下を防止し、内部抵抗を低下させ、電池の容量を増大せしめる。

【解決手段】 重合度30ないし3000のポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、またはそれらのエステルよりなる群の内のいずれかを含有高分子化合物、または該高分子化合物とコロイド状硫酸バリウムとのいずれかを電解液中および/または電極活物質成形体中に含ませる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 重合度30以上3000以下のポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、またはそれらのエステルよりなる群の内のいずれかを含む高分子化合物、または該高分子化合物とコロイド状硫酸バリウム粒子のいずれかを電解液および／または電極活物質成形体中に含むことを特徴とする鉛蓄電池。

【請求項2】 請求項1において、高分子化合物の重合度が50以上、500以下である鉛蓄電池。

【請求項3】 請求項1または請求項2において、更に0.001ないし0.2モルの第一錫イオンを電解液中に含む鉛蓄電池。

【請求項4】 重合度30以上3000以下のポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、またはそれらのエステルよりなる群の内のいずれかを含む高分子化合物、または該高分子化合物とコロイド状硫酸バリウム粒子のいずれかを含むことを特徴とする鉛蓄電池用添加剤。

【請求項5】 請求項4において、高分子化合物の重合度が50以上、500以下である鉛蓄電池用添加剤。

【請求項6】 請求項4または請求項5において、更に0.001ないし0.2モルの第一錫イオンを電解液中に含む鉛蓄電池用添加剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は電気容量が大きく、充放電の繰り返しに伴う電気容量の低下の少ない鉛蓄電池および鉛蓄電池用添加剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 鉛蓄電池は充放電の繰り返しに伴い、硫酸鉛の結晶が成長し、この結晶が不活性となるため、電極活物質の量が減少し電池の容量が減少する。この対策として微小電流で長時間過充電し硫酸鉛を再び金属鉛にする方法があるが、この方法では結晶成長した硫酸鉛のごく一部しか金属鉛にならず、効果に乏しいものであった。また電解液中に各種の添加物、例えば微粒のカーボン等を添加する方法があるが、微粒のカーボンは正極で酸化されやすく、比較的短時間で消滅してしまい、これに伴って効果も無くなるという欠点があった。更に従来、鉛蓄電池の電極活物質成形体のバインダーとして加えたリグニンが電池特性を改良する効果が若干認められているが、その効果は僅かであり、また正極での電解酸化で生成した有機酸が導体を腐食する等の副作用が有り、有用性に乏しいものであった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明はこれらの従来の方法にくらべ、遙に長寿命で、且つ安価な鉛蓄電池用の添加剤を見いだしたものである。本発明の第一の目的は鉛蓄電池の充放電サイクル寿命を延長させることに

ある。本発明の第二の目的は鉛蓄電池の容量を増大させることにある。本発明の第三の目的は鉛蓄電池の内部抵抗を減少させることにある。本発明の第四の目的は鉛蓄電池の急速充電性能を向上させることにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、鉛蓄電池の電解液中および／または電極活物質成形体中に重合度30以上3000以下のポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、またはそれらのエステルよりなる群の内のいずれかを含む高分子化合物、または該高分子化合物とコロイド状硫酸バリウム粒子のいずれかを含む鉛蓄電池、および重合度30以上3000以下の重合度のポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、またはそれらのエステルよりなる群の内のいずれかを含む高分子化合物、または該高分子化合物とコロイド状硫酸バリウム粒子のいずれかを含む鉛蓄電池用添加剤である。

【0005】

【作用】 本発明者等は、鉛蓄電池の電解液中および／または正極活物質成形体中に特定範囲の重合度のポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、またはそれらのエステル等、分子中に水酸基を持った直鎖の有機高分子化合物を添加することにより、図1に示す様に従来の無添加の場合に比べ著しく充放電サイクル寿命を延長することができるとを発見したものである。特定範囲の重合度のポリビニルアルコール等が鉛蓄電池の充放電サイクル寿命の延長および電池容量の増大に寄与するメカニズムは不詳であるが、ポリビニルアルコール等の水酸基と鉛イオンが錯体を形成し、この錯体が電解還元される結果、微細な金属鉛が負極に析出するものと推定する。ポリビニルアルコール等の水酸基を持った有機高分子化合物は希硫酸の電解液中では水酸基にプロトンが配位し、正に帯電し電池の負極に吸着する傾向にあり、この吸着によっても金属鉛の結晶成長が抑制されることが考えられる。更に正に帯電していることにより、正極では電氣的に反発されるため、正極での電解酸化により消滅することが少ない特徴がある。またコロイド状の硫酸バリウムの添加は、硫酸鉛や金属鉛の結晶核を提供することで、これらの結晶の成長を抑制する効果がある。第一錫イオンの添加は、正極格子の合金成分として使われているアンチモンが電解液中に溶けだして負極に析出することによる水素過電圧の低下を防止し、充電時の電圧が高くても水素ガスが発生することなくより完全に負極の硫酸鉛を分解する効果がある。

【0006】 本発明は従来に例を見ない極めて効果の高いものであり、その効果において鉛蓄電池の充放電サイクル寿命を数倍にも延ばすものであり、このような著しい効果は従来の鉛電池の改良では到底期待できなかったも

のである。

【0007】本発明で用いるポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、またはそれらのエステル等の高分子化合物はその重合度が30以上、3000以下のものが好ましく、特に50以上、500以下のものがより効果が高い。また、硫酸バリウムと併用する場合はその重合度の有効範囲は更に広い。これらのポリビニルアルコールは電解液中に添加する場合は通常0.1%前後の濃度となる様な量を添加するが、0.01ないし10%の広い範囲で十分な効果が認められる。また電極活物質中に含ませる場合は、電極活物質に対し、0.001ないし1%を添加して混合するのが望ましい。

【0008】本発明で用いるコロイド状の硫酸バリウムは平均粒子径1マイクロメートル以下、好ましくは0.1マイクロメートル以下0.005マイクロメートル以上であることが好適である。添加量は電極の活物質と混合する場合は、1000ppm以下で充分であり、数ppmでも効果が認められる。また、電池の完成品に添加剤として添加する場合は電解液の500ppmないし10ppm程度が好ましい。本発明で用いる硫酸バリウムのコロイド状粒子はバリウム塩の水溶液、例えば酢酸バリウムか塩化バリウムの0.5ないし1モル水溶液に過剰の硫酸ソーダまたは硫酸を加えることにより作ることができる。またこれらの粒子は凝集を防ぐため、水に分散した状態で電解液に添加するか、電極ペーストの混練の際に水に分散した状態で添加するのが望ましい。またポリビニルアルコール等の高分子化合物の水溶液に分散させるとより安定に分散することができる。第一錫イオンは硫酸第一錫等の水溶液として加えることが出来、その電解液中の濃度は0.001モルないし0.2モル、好ましくは0.01モルないし0.1モルである。

【0009】

【実施例】

【実施例1】容量4AHの鉛蓄電池の電解液50mlに重合度300のポリビニルアルコール100mgを加えて溶解し、放電条件は電流2Aで端子電圧1Vになるまで、充電条件は電流1Aで4時間行い、充放電を繰り返し、各放電毎の時間を測定した。比較として、同様の電池の無添加のものについても同様の充放電を繰り返した。その結果、図1に示す様にポリビニルアルコールを添加した本発明の電池(A)は、無添加の従来品(B)にくらべ、著しい充放電サイクル寿命の改善が認められた。また充放電サイクル100回の時点での本発明の電池(A)の電池の内部抵抗は未使用品とほぼ同等であり、従来品(B)の3分の1であった。

【0010】

【実施例2】酸化鉛100グラムに対し、濃度2%の重合度2000のポリビニルアルコール10mlを加えて良く混練し、これを鉛蓄電池の正極とし1Aで24時

間電解を行いフォーミング処理した。この電池を用い放電条件は電流2Aで端子電圧1Vになるまで、充電条件は電流1Aで4時間行い、充放電を繰り返し、各放電毎の電氣量を測定した。比較として、同様の電池で正極活物質にポリビニルアルコールを無添加のものについても同様の充放電を繰り返した。その結果、ポリビニルアルコールを添加した本発明の電池は、放電容量が最大値の2分の1にまで劣化する充放電サイクル数が200サイクル以上であり、ポリビニルアルコール無添加でその他の条件が同一の電池が約60サイクルであるのに比べ、3倍以上の充放電サイクル寿命の改善が認められた。

【0011】

【実施例3】容量4AHの鉛蓄電池の電解液50mlに重合度50のポリエチレングリコール50mgおよび粒子径0.3マイクロメートルの硫酸バリウム5mgを含む水溶液を加えて混合し、放電条件は電流2Aで端子電圧1Vになるまで、充電条件は電流1Aで4時間行い、充放電を繰り返し、各放電毎の時間を測定した。比較として、同様の電池の無添加のものについても同様の充放電を繰り返した。その結果、ポリエチレングリコールと硫酸バリウムを添加した本発明の電池は、無添加の従来品にくらべ、放電容量が最大値の2分の1にまで劣化する充放電サイクル数が300サイクル以上であり、ポリエチレングリコール無添加でその他の条件が同一の電池が約60サイクルであるのに比べ、5倍以上の著しい充放電サイクル寿命の改善が認められた。

【0012】

【実施例4】容量4AHの鉛蓄電池の電解液50mlに重合度3500のポリビニルアルコール50mgおよび硫酸第一錫2mgを含む水溶液を加えて混合し、放電条件は電流2Aで端子電圧1Vになるまで、充電条件は電流1Aで4時間行い、充放電を繰り返し、各放電毎の時間を測定した。比較として、同様の電池の無添加のものについても同様の充放電を繰り返した。その結果、本発明の電池は、無添加の従来品にくらべ、放電容量が最大値の2分の1にまで劣化する充放電サイクル数が300サイクル以上であり、無添加でその他の条件が同一の電池が約60サイクルであるのに比べ、5倍以上の著しい充放電サイクル寿命の改善が認められた。

【0013】

【発明の効果】以上の説明から明らかな通り、本発明の鉛蓄電池では、充放電の繰り返しによる電池容量の低下が少なく、且つ長寿命であり、微量の添加により鉛蓄電池の寿命を著しく延長することが出来、更にその原料は接着剤用等に大量に生産されているので極めて安価に製造することができ、例えば電気自動車、無停電電源装置、商用電源の電力貯蔵用等の電池として好適な電池を提供できるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電池の充放電サイクル試験における

10

20

30

40

50

放電容量の経過を従来品と比較したグラフである。

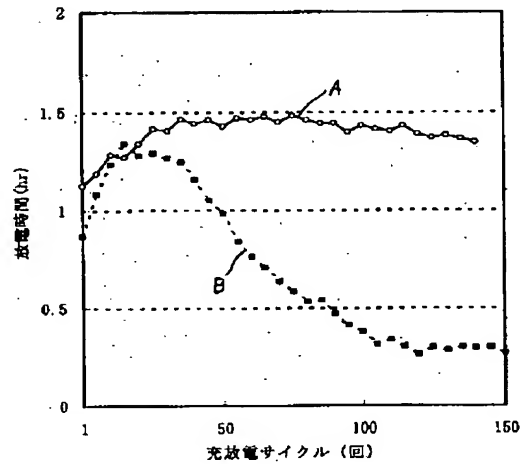
*容量

【符号の説明】

B、従来の電池の充放電サイクル試験における放電容量

A、本発明の電池の充放電サイクル試験における放電容量

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H016 AA02 HH00 HH08
5H028 AA06 EE06 FF04 HH00